PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/59635
B01J 37/03, 23/40, C23C 18/44, B01J 37/02	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Oktober 2000 (12.10.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03086

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. April 2000 (06.04.00)

(30) Prioritätsdaten:
199 15 681.6 7. April 1999 (07.04.99) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Lugwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: FISCHER, Martin [DE/DE]; Elbinger Weg 1, D–67071 Ludwigshafen (DE). HÖLZLE, Markus [DE/DE]; Weinstrasse Süd 6h, D–67281 Kirchheim (DE). QUAISER, Stefan [DE/DE]; Chenover Strasse 11, D–67117 Limburgerhof (DE). STAMMER, Achim [DE/DE]; Buttstädter Strasse 6, D–67251 Freinsheim (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D–81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PLATINUM METAL CATALYSTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PLATINMETALL–KATALYSATOREN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing catalysts by immersion coating a metallic support with at least one platinum metal. An aqueous medium which comprises at least one platinum metal complex, at least one reduction agent and at least one complexer and which has a pH value of more than 4 is brought into contact with the metallic support in order to deposit the platinum metal, the platinum metal being deposited in the form of discreet, immobilised particles. The invention also relates to the catalysts obtained using this method and to their use for producing hydrogen peroxide and for hydrogenating organic compounds.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch stromloses Abscheiden wenigstens eines Platinmetalls auf einem metallischen Träger, wobei man ein wässriges Medium, welches wenigstens einen Platinmetallkomplex, wenigstens ein Reduktionsmittel und wenigstens einen Komplexbildner umfasst und einen pH–Wert von mehr als 4 aufweist, mit dem metallischen Träger zur Abscheidung des Platinmetalls in Kontakt bringt, wobei die Abscheidung des Platinmetalls in Form diskreter, immobilisierter Partikel erfolgt, die auf diese Weise erhältlichen Katalysatoren und deren Verwendung zur Herstellung von Wasserstoffperoxid und zur Hydrierung von organischen Verbindungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Platinmetall-Katalysatoren

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch stromloses Abscheiden wenigstens eines Platinmetalls auf einen metallischen Träger, die nach diesem Verfahren erhältlichen Katalysatoren, die Verwendung der Katalysatoren zur Synthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen, zur Hydrierung von organischen Verbindungen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid unter Verwendung dieser Katalysatoren.

Katalysatoren, die als katalytisch aktive Substanzen Platinmetalle enthalten, finden in vielfältiger Form Verwendung und haben große technische Bedeutung, z.B. bei der Reduktion bzw. Hydrierung organischer Verbindungen und in der katalytischen Reinigung von Abgasen aus Industrie und Verkehr.

Für technische Anwendungen verwendet man nach Möglichkeit geträgerte Platinmetallkatalysatoren, die nur geringe Mengen der teuren Edelmetalle auf meist katalytisch inaktiven Trägermaterialien mit einer großen Oberfläche, wie z.B. Kohle, Aluminiumoxid, Siliciumoxid, keramischen oder anderen mineralischen Trägern, aufweisen.

Besonders leicht zu handhaben sind dabei Katalysatoren, bei denen der Träger in Form größerer Einheiten eingesetzt werden kann, z.B. in Form von Granulaten, Perlen oder insbesondere Geweben, Netzen oder Formkörpern, wie beispielsweise Monolithen. Solche geträgerten Katalysatoren werden meist als Festbettkatalysatoren eingesetzt und ermöglichen die wirtschaftlich vorteilhafte kontinuierliche Durchführung katalytischer Verfahren.

Das Aufbringen der katalytisch aktiven Metalle auf solche porösen Träger erfolgt meist durch Tränken bzw. Imprägnieren der Träger mit Lösungen der Salze oder metallorganischen Verbindungen des katalytisch aktiven Metalls und anschließendem Immobilisieren durch Ausfällen, Hydrolysieren, Tempern, Calcinieren und/oder Formieren. Dazu ist meist mehrmaliges Erhitzen des imprägnierten Katalysators auf Temperaturen zwischen 200 und 1200°C notwendig. So beschreibt z.B. die DE-A-2 317 560 die Herstellung einer katalytischen Vorrichtung durch Tränken eines mineralischen Monolithen mit einer Schmelze aus Trialkylaluminium bei etwa 120°C, behandeln mit Wasserdampf bei 120°C/18 psi und anschließendem Bren-

nen bei 400°C. Anschließend wird die Prozedur mit Tetraalkylzirkonium wiederholt und der so erhaltene oxidische Träger mit einem Hexachloroplatinat getränkt bei 300°C getempert und formiert.

Nachteilig an solchen porösen Katalysatoren ist neben der aufwendigen Herstellung die geringe Beständigkeit gegenüber stark sauren Reaktionsmedien. Außerdem führt die Verwendung solcher porösen Katalysatoren als Festbettkatalysatoren meist zu einem starken, unerwünschten Druckabfall im Reaktionsgefäß.

Um die vorgenannten Nachteile zu umgehen wird seit einiger Zeit versucht, metallische Träger mit katalytisch aktiven Metallen, insbesondere Platinmetallen, zu beschichten. Zum einen zeichnen sich metallische Träger durch eine erhöhte Beständigkeit aus, zum anderen lassen sich Metalle zu dünnen Blechen, Drähten, Gewirken und Netzen verarbeiten, die sich durch eine große Oberfläche bei günstigem Strömungsverhalten auszeichnen. Jedoch ist das Aufbringen des katalytisch aktiven Metalls auf den metallischen Träger problematisch. So offenbart die EP-A-0 198 435 ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, wobei die Aktivkomponente, z. B. Edelmetalle, auf den Träger aufgedampft werden. Mit diesem Verfahren lassen sich auch metallische Träger bedampfen, jedoch ist das Verfahren technisch sehr aufwendig und erfordert teuere Apparaturen. Das Verfahren eignet sich zudem nicht für Katalysatorformteile, wie Monolithe, Drahtnetzringe und -wendeln.

Elektrochemische Plattierungsverfahren oder stromlose Plattierungsverfahren, wie sie zum Veredeln von Werkstoffoberflächen angewendet werden, führen zu glatten gleichmäßigen Überzügen. Die erhaltenen palladiumbeschichteten Metalle eignen sich z. B. als preiswerter Ersatz für goldbeschichtete Metallteile in der Elektronikindustrie. Auf diese Weise beschichtete Substrate sind jedoch als Katalysatoren ungeeignet.

Deshalb hat man versucht, auch metallische Träger durch Tränken bzw. Imprägnieren mit dem katalytisch aktiven Metall in löslicher Form zu beschichten. Um die für ein Imprägnieren oder Tränken notwendige poröse Oberfläche zu erhalten, wird entweder die Oberfläche des metallischen Trägers oxidiert oder es wird, wie beispielsweise in der EP-A-0 075 124 beschrieben, eine poröse Oxidschicht auf den metallischen Träger aufgebracht und diese, wie zuvor bei den porösen nichtmetallischen Trägern beschrieben, mit dem katalytisch aktiven Metall belegt. Die so erhaltenen Katalysatoren zeigen einerseits gute katalytische Aktivität, andererseits sind sie für viele Reaktionen in aggressiven Medien nicht geeignet, weil es insbesondere bei niedrigen pH-Werten zur Ablö-

sung der Oxidschicht und damit zur irreversiblen Desaktivierung des Katalysators kommt.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von geträgerten Edelmetallkatalysatoren auf porösen oxidischen Trägern stellt die in der EP-A-0 878 235 beschriebene stromlose Abscheidung von Edelmetallsalzen aus wässrigen Lösungen mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von Komplexbildnern, wie Ammoniumchlorid, EDTA oder DTPA, dar. In der Regel muss dabei der poröse Träger vor dem Abscheidungsprozess durch Tränken mit Sensibilisatoren aktiviert werden. Als geeignete Sensibilisatoren sind Formaldehyd oder wässrige Lösungen von Silbernitrat, Titansalzen oder Zinnhalogeniden genannt. Die nach diesem Verfahren hergestellten Palladiumkatalysatoren zeigen als Hydrierungskatalysatoren im Anthrachinonverfahren zur Herstellung von H_2O_2 in organischer Phase gute Aktivität, sind aber, wie die meisten Katalysatoren auf Basis von oxidischen Trägern oder Überzügen, für nasschemische Verfahren in Gegenwart aggressiver Chemikalien nicht geeignet.

In der DE-A-196 42 770 wird ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid durch kontinuierliche Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff an Palladiumkatalysatoren in wässrigem oder alkoholischem Medium offenbart. Die in den Beispielen verwendeten metallgeträgerten Katalysatoren werden durch stromlose Abscheidung von Pd-Salzen in stark saurem Milieu erhalten.

In "Catalysis of Organic Reactions (Scarrows and Prunier, Hrsg.), Marcel Dekker Inc., New York, 1995, S. 115-124 beschreibt J.R. Kosak die Herstellung von metallgeträgerten Edelmetallkatalysatoren und deren Verwendung zur Direktsynthese von H_2O_2 aus Wasserstoff und Sauerstoff. Dabei erfolgt das Aufbringen des Edelmetalls auf den metallischen Träger durch stromlose Plattierung mit Palladiumchlorid oder Palladium- und Platinchlorid in Gegenwart von Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel. Die Reduktion des Edelmetalls findet in stark saurer Lösung in Gegenwart des Trägermetalls statt und führt zur Bildung von feinverteilten Edelmetallpartikeln in der Lösung, die sich dadurch eintrübt und grau verfärbt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer entfärbt sich die Lösung in dem Maß, wie sich das Edelmetall in Form eines schwarzen Überzugs auf dem Träger abscheidet.

In "Studies of Surface Science and Catalysis, Bd. 118, S. 63-72 beschreibt J.P. Reymond die Herstellung von metallgeträgerten Palladiumkatalysatoren sowie deren Verwendung zur Hydrierung von Acetophenonen. Die Herstellung des Katalysators erfolgt in Anlehnung an die Arbeiten von Kosak, wobei auch hier Palladiumchlorid in stark saurer Lösung (pH < 2,2) mit Natriumhypophosphit als Re-

duktionsmittel abgeschieden wird. Auch Reymond beobachtet eine Eintrübung und Dunkelfärbung des wässrigen Reaktionsmediums vor Beginn der Abscheidung des Palladiums auf den metallischen Träger, was Reymond auf die Bildung sehr feiner Palladiumpartikel im wässrigen Medium zurückführt. Reymond beschreibt, dass die Bildung der Palladiumpartikel in der Lösung und die Abscheidung auf dem metallischen Träger gleichzeitig verlaufende Prozesse sind, wobei die Bildung der Partikel im wässrigen Medium schneller als die Abscheidung auf dem Metallträger abläuft. Aus der Tatsache, dass die so hergestellten Katalysatoren im Vergleich zu nach herkömmlichen Plattierungsvorschriften durch Abscheiden von Edelmetallen aus homogener Lösung hergestellten Katalysatoren eine gute katalytische Aktivität besitzen, schließt Reymond, dass nur die Abscheidung von Edelmetallen aus einer durch ausgefallene Edelmetallpartikel inhomogenen Lösung zu katalytisch aktiven Abscheidungen auf den Metallträgern führt.

Nachteilig an den nach den Verfahren von Kosak und Reymond hergestellten Katalysatoren ist, dass die so erhaltene katalytisch aktive Beschichtung eine ungenügende Haftung aufweist. Die ungenügende Haftung äußert sich durch die Ablösung von Edelmetallpartikeln sowohl beim Reinigen des Katalysators nach der Herstellung als auch bei der Verwendung im katalytischen Prozess. Dies kann zur schleichenden Desaktivierung des Katalysators und zur Kontamination des Reaktionsmediums mit Metallpartikeln führen. Zudem reichen Aktivität und Selektivität der so hergestellten Katalysatoren zumindest für eine wirtschaftliche Direktsynthese von H_2O_2 aus Wasserstoff und Sauerstoff, insbesondere beim Einsatz von Wasserstoff/Sauerstoff-Gemischen unterhalb der Explosionsgrenze, nicht aus. Die primäre Bildung der Metallpartikel in dem flüssigen Medium bringt die Gefahr mit sich, dass das suspendierte Palladium nicht vollständig auf dem Träger abgeschieden wird und die Partikel häufig sehr lose an den metallischen Träger angeheftet werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von metallgeträgerten Platinmetall-Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, das eine möglichst vollständige Abscheidung des teuren Platinmetalls und eine gute Haftung des Edelmetalls auf dem metallischen Träger gewährleistet. Weiterhin sollen die Katalysatoren eine hohe katalytische Aktivität und Selektivität für die Direktsynthese von H_2O_2 aus Wasserstoff und Sauerstoff aufweisen. Außerdem sollten sich die Katalysatoren durch verbesserte Standzeiten auszeichnen.

Die vorliegende Aufgabe konnte gelöst werden durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von metallgeträgerten Katalysatoren, bei dem man eine wässrige Reduktionslösung, die wenigstens einen Platinmetallkomplex, wenigstens ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner enthält, und einen pH-Wert von größer als 4 aufweist, mit dem metallischen Träger zur Abscheidung des Platinmetalls in Kontakt bringt, wobei die Abscheidung des Platinmetalls auf der Trägeroberfläche in Form diskreter, immobilisierter - d. h. fest verankerter - Partikel aus dem homogenen, wässrigen Medium erfolgt. Unter Platinmetallkomplexen sollen im folgenden sowohl ungeladene oder geladene Koordinationsverbindungen als auch salzartige Verbindungen von Platinmetallen verstanden werden. "Homogen" im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das wässrige Reaktionsmedium dann, wenn keine durch Ausfällung von Metallpartikeln bedingte Trübung oder Verfärbung zu beobachten ist. Im Vergleich zu oben beschriebenen Stand der Technik ist also bei erfindungsgemäßer Durchführung der Beschichtung keine intermediäre Trübung durch ausfallende Metallpartikel zu beobachten. Trotzdem besitzen die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren, entgegen der Annahme von Reymond (s. o.), ausgezeichnete Katalysatoreigenschaften. Außerdem ist eine im Wesentlichen quantitative Abscheidung des Platinmetalls aus der Lösung erreichbar. Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäß erzeugten katalytischen Beschichtungen selbst bei starker mechanischer Beanspruchung, wie z.B. bei der Wasserstoffperoxidsynthese durch hohe Belastung mit Kreisgas und starkem Flüssigkeitsumlauf, hohe Abriebsfestigkeit. Auch nach längerem Betrieb ist dabei keine mechanische Ablösung festzustellen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Abscheidung des Platinmetalls vorzugsweise stromlos, d. h. nicht elektrochemisch, sondern durch Zugabe eines Reduktionsmittels zur Lösung.

Platinmetalle im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise die Edelmetalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems, nämlich Rhodium, Iridium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Bevorzugt sind Ruthenium, Rhodium, Palladium und Platin, besonders bevorzugt sind Palladium und Platin. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können mehrere Platinmetalle umfassen. Dabei sind alle Kombinationen der genannten Platinmetalle denkbar, bevorzugt sind Kombinationen aus Palladium und Platin, aus Palladium und Rhodium, aus Palladium und Iridium, aus Palladium, Platin und Rhodium und aus Palladium, Platin und Iridium. Besonders bevorzugt als Kombination ist Palladium und Platin. Bei den Kombinationen mit Palladium stellt Palladium vorzugsweise die Hauptplatinmetallkomponente dar. Der Palladiumanteil liegt dann vorzugsweise oberhalb von 40 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 60 Gew.-% und besonders

bevorzugt oberhalb von 80 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtplatinmetallgehalt. Die gegebenenfalls als Nebenbestandteile enthaltenen weiteren Platinmetalle können jeweils bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 15 Gew.-% am Gesamtplatinmetallgehalt ausmachen. Vorzugsweise umfassen die Platinmetalle 80 bis 100 Gew.-% Palladium und 0 bis 20 Gew.-% Platin oder Iridium. In den meisten Fällen machen 1 bis 3 der genannten Platinmetalle mehr als 95 Gew.-% der eingesetzten Platinmetallmenge aus. Wenn außer einem Hauptplatinmetall noch weitere Platinmetalle enthalten sind, so sind diese in der Regel in Mengen von größer als 0,001 Gew.-%, vorzugsweise größer als 0,01 Gew.-% enthalten, z. B. zu etwa 0,1 Gew.-%, etwa 1 Gew.-% oder etwa 5 Gew.-%.

Die katalytisch aktive Komponente kann außer Platinmetallen noch weitere Elemente als Zusatzkomponenten oder Verunreinigungen enthalten. Zusatzkomponenten, die die Aktivität und/oder Selektivität des Katalysators beeinflussen können, sind z. B. Metalle, wie Cobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Aluminium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon und Wismut, und Nichtmetalle, wie Bor, Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff und Phosphor. Die genannten Metalle und Nichtmetalle können sowohl in ionischer als auch in nichtionischer Form in der katalytisch aktiven Beschichtung vorliegen. Darüber hinaus kann die katalytisch aktive Komponente weitere Elemente (Metalle und Nichtmetalle) als Verunreinigungen enthalten, z. B. dadurch, dass die eingesetzten katalytisch aktiven Komponenten Verunreinigungen enthalten, oder dass während des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren Bestandteile der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten in die Platinmetallbeschichtungen eingebaut werden, wie z. B. Alkali- und Erdalkalimetalle, Phosphor, Bor und Halogene.

Die Zusatzkomponenten können zu 0,001 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Platinmetallgehalt, vorliegen. Als Promotoren oder Dotierungen eingesetzte Zusatzkomponenten machen in der Regel 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Platinmetallgehalt, aus.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Platinmetalle vorzugsweise als Platinmetallkomplexe eingesetzt. Bevorzugt werden dabei Platinmetallkomplexe eingesetzt, in denen das Platinmetall in den Oxidationsstufen +1 bis +4 vorliegt. Vierfach koordinierte Komplexe sind bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich vorzugsweise zur Herstellung von Platinmetallkatalysatoren, bei dem Palladium die Platinmetallhauptkomponente darstellt.

Zur Herstellung von Katalysatoren, die Palladium enthalten, und insbesondere von Katalysatoren, die Palladium als Platinmetallhauptkomponente enthalten, sind Palladium(II)komplexe vorzugsweise geeignet. Insbesondere geeignet sind Palladium(II)komplexe, in denen Palladium in der Koordinationszahl 4 vorliegt.

Vorzugsweise werden solche Kombinationen aus Platinmetallionen und Ligand ausgewählt, deren Komplexbildungskonstante > 1 000 und insbesondere > 10 000 ist.

Geeignete Kombinationen von Liganden und Gegenionen für Palladiumkomplexe und für von Palladium verschiedene Platinmetallkomplexe können nach dem Grundsatz der Ladungsneutralität ausgewählt werden. Geeignete negativ geladene Liganden sind z. B. ausgewählt unter Halogeniden und Pseudohalogeniden, wie Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid, CN, OCN und SCN, C_1-C_6-Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure und deren Salzen, Chelatliganden, wie zum Beispiel Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure, 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure und deren Salzen, Aminophosphonsäuren, wie Nitrilomethylenphosphonsäure, Diketonaten, wie Acetylacetonat, Hydroxycarbonsäuren, wie Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure und Gluconsäure, und deren Salzen. Geeignet als elektroneutrale Liganden sind z. B. Alkylnitrile, wie Acetonitril, Amine, wie Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre C_1-C_6-Alkyl-Amine, wie Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, tert-Butylamin, Hexylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, N,N-Dimethylethylamin, N,N-Dimethylisopropylamin und N,N-Dimethylbutylamin, Di-, Tri-, Tetra- und Polyamine, wie Ethylendiamin, Diethylentriamin und Triethylentetramin, nichtaromatische und aromatische cyclische Amine, wie Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Piperazin, Pyrrol und deren n-C_1-C_6-Alkylderivate, Pyridin und Phenanthrolin, Phosphine, wie Phosphin, trimere, sekundäre und tertiäre C_1-C_6-Alkyl- und C_6-C_{12}-Arylphosphine, insbesondere Triphenylphosphin, sowie Sulfide, wie C_1-C_6-Mono- und -Dialkylsulfide, C_6-C_{12}-Mono- und -Diarylsulfide und Sauerstoffverbindungen, Di-C_1-C_6-alkanole und Phenole sowie deren Ether.

Besonders bevorzugt als Komplexliganden sind die Halogenide Chlorid und Bromid; Amine, insbesondere Ammoniak und Triethylamin, Cyanid und Ethylendiamintetraessigsäure, sowie die Di-, Tri- oder Tetra-Alkalimetall- (wie z. B. Natrium) oder Ammoniumsalze davon.

Als Gegenionen vorzugsweise geeignet sind Alkalimetalle, wie Lithium, Natrium und Kalium, Erdalkalimetalle, wie Magnesium und Calcium, Nitrit, Nitrat und Ammonium.

Geeignete Platinmetallkomplexe sind vorzugsweise bei Raumtemperatur (25 °C) zu mindestens 0,01 Gew.-% in Wasser löslich. Der (die) Platinmetallkomplex(e) werden erfindungsgemäß in einem wässrigen Medium eingesetzt, und zwar in einer solchen Konzentration, dass der Platinmetallgehalt der Lösung im Bereich von 0,01 bis 20,0 g/l, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 2,0 g/l und besonders bevorzugt im Bereich von 0,15 bis 1,0 g/l, wie z. B. im Bereich von 0,15 bis 0,25 g/l, 0,2 bis 0,5 g/l oder 0,35 bis 0,8 g/l, liegt.

Bevorzugte Palladiumkomplexe sind H_2PdHal_4, M_2PdHal_4, $M_2Pd(CN)_4$, $(NH_4)_2PdHal_4$, $Pd(NH_3)_4Hal_2$, $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ und $Pd(NH_3)_4(CN)_2$, wobei M für Alkalimetalle, insbesondere Natrium und Kalium, und Hal für Halogenatome, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod, steht.

Bevorzugte weitere Platinmetallkomplexe sind $(NH_4)_2IrCl_6$, H_2PtCl_4, $(NH_4)_2PtCl_4$, Na_2PtCl_4 und K_2PtCl_4.

Darüber hinaus enthält das wässrige Medium wenigstens ein Reduktionsmittel in ganz oder teilweise gelöster Form. Geeignet als Reduktionsmittel sind alle Stoffe oder Stoffgemische, deren Redoxpotential unterhalb des Redoxpotentials des eingesetzten Platinmetallkomplexes liegt, d. h., Stoffe mit einem Standardpotential in wässrigem Medium von kleiner als +0,5 Volt, vorzugsweise jedoch mit einem Standardpotential kleiner als 0 Volt. Das Reduktionsmittel oder Reduktionsmittelgemisch ist zu mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 10 Gew.-%, bei Raumtemperatur (25 °C) in dem wässrigen Medium löslich. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist das Reduktionsmittel oder das Reduktionsmittelgemisch im wässrigen Medium praktisch vollständig löslich.

Beispiele für geeignete Reduktionsmittel sind Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Citronensäure, Milchsäure, Weinsäure und insbesondere die Salze der Carbonsäuren, bevorzugt die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und C_1-C_{10}-Alkylammoniumsalze, phosphorige oder hypophosphorige Säure, die Salze der phosphorigen oder hypophosphorigen Säure, insbesondere die Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze, C_1-C_{10}-Alkanole, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, Zucker, wie Aldosen und Ketosen in Form von Mono-, Di- und Oligosacchariden, insbesondere Glucose, Fructose und Lactose, Aldehyde, wie Formaldehyd, Borwasserstoffverbindungen bzw. Borhydride, wie Borane, Metallboranate und Borankomplexe, z. B. Dibo-

ran, Natriumborhydrid und Aminoborane, insbesondere Trimethylaminboran, Hydrazin und Alkylhydrazine, wie Methylhydrazin, Hydrogendithionite und Dithionite, insbesondere Natrium- und Kaliumhydrogendithionit, Natrium-, Kalium- und Zinkdithionit, Hydrogensulfite und Sulfite, insbesondere Natrium- und Kaliumhydrogensulfit, Natrium-, Kalium- und Calciumsulfit, Hydroxylamin und Harnstoff, sowie Gemische davon.

Bevorzugte Reduktionsmittel sind Natrium- und Kaliumhypophosphit, Ammoniumformiat, Trimethylamin-boran, Natriumborhydrid, Natriumdithionit und Natriumhydrogendithionit, sowie Gemische von Ammoniumformiat und Natriumhypophosphit.

In der Regel wird mindestens ein Redoxäquivalent, bezogen auf die Summe der Platinmetalle und Zusatzkomponenten (z. B. Promotoren/Dotierungskomponenten), an Reduktionsmittel eingesetzt. Bevorzugt wird das Reduktionsmittel im Überschuss eingesetzt. Insbesondere geeignet ist ein molares Verhältnis von Reduktionsmittel zu Platinmetall von 10:1 bis 100:1 und besonders bevorzugt 20:1 bis 60:1, wie zum Beispiel etwa 30:1, etwa 40:1 oder etwa 50:1.

Die stromlose Abscheidung des Platinmetalls erfolgt vorteilhaft bei einem pH-Wert des wässrigen Mediums von größer als 4, vorzugsweise größer als 6, wie z. B. 7 bis 14, insbesondere 8 bis 12. Dazu ist es in der Regel notwendig, zu dem den Platinmetallkomplex und das Reduktionsmittel enthaltende wässrige Medium wenigstens eine Base zuzugeben, um den gewünschten pH-Wert zu erreichen. Basen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle Stoffe bzw. Verbindungen, die geeignet sind, den pH-Wert des wässrigen Mediums auf den gewünschten Wert einzustellen. Insbesondere werden solche Basen eingesetzt, die komplexstabilisierende Eigenschaften aufweisen, d. h. zumindest partiell Lewis-Basencharakter aufweisen. Vorzugsweise ist die Base ausgewählt unter Metalloxiden, Metallhydroxiden, insbesondere Alkalimetallhydroxiden, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Metallcarbonaten, insbesondere Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonaten, wie Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat, Stickstoffbasen, insbesondere Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Aminen, wie die zuvor bei den stickstoffhaltigen Komplexliganden beschriebenen. Ebenfalls geeignet sind Puffersysteme, insbesondere solche aus den vorgenannten Basen, den Salzen der vorgenannten Basen und/oder geeigneten Säuren. Besonders bevorzugte Basen sind Ammoniak und Natronlauge.

Wässrige Medien im Sinne der Erfindung sind Stoffe oder Stoffgemische, die unter den Verfahrensbedingungen flüssig sind und mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% Wasser enthalten. Der von Wasser verschiedene Teil ist vorzugsweise ausgewählt unter in Wasser wenigstens partiell löslichen oder mit Wasser wenigstens partiell mischbaren anorganischen oder organischen Stoffen. Beispielsweise sind die von Wasser verschiedenen Stoffe ausgewählt unter organischen Lösungsmitteln, C_1-C_{22}-Alkanolen, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanolen und Hexanolen, C_4-C_8-Cycloalkylethern, wie Tetrahydrofuranen, Pyranen, Dioxanen und Trioxanen, C_1-C_{12}-Dialkylethern, wie Dimethylether, Dibutylether und Methylbutylether, und üblichen Hilfsstoffen, wie sie bei Verfahren zur stromlosen Abscheidung eingesetzt werden.

Vorzugsweise enthält das wässrige Medium weniger als 40 %, insbesondere weniger als 30 % und besonders bevorzugt weniger als 20 % organisches Lösungsmittel.

In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das wässrige Medium im Wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln.

Die wässrige Lösung enthält außer dem Platinmetallkomplex, dem Reduktionsmittel und der Base zusätzlich wenigstens einen Komplexbildner, vorzugsweise mit wenigstens einem Halogen-, Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Phosphoratom. Komplexbildner im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Ionen oder Verbindungen, die in der Lage sind, Metallionen in wässrigen Medien zu stabilisieren. In der Regel sind solche Komplexbildner Donoren oder Salze von Donoren. Geeignete Donoren weisen in der Regel ein freies Elektronenpaar auf, das mit den Metallionen wechselwirken kann. Insbesondere geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind Komplexbildner, die als Donoren die vorstehend genannten Heteroatome aufweisen. Beispiele für geeignete Komplexbildner sind die Metallsalze, insbesondere die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, der zuvor als Komplexliganden der Platinmetalle genannten Verbindungen.

Insbesondere geeignet als Komplexbildner sind Halogenwasserstoffsäuren, wie Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und Iodwasserstoff, die Metallsalze der genannten Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, sowie Zinndihalogenide, Zinkdihalogenide, Ammoniumsalze, wie Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Ammoniumiodid, Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat, die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze von Carbon-

säuren und Hydroxycarbonsäuren, z. B. Natrium- und/oder Kaliumtartrat.

In der Regel können Platinmetallkomplex, Reduktionsmittel, Base und Komplexbildner in beliebiger Reihenfolge zu dem wässrigen Medium gegeben werden. Vorzugsweise wird zumindest ein Teil der Base zu dem wässrigen Medium gegeben, bevor das Reduktionsmittel zugegeben wird.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zuerst der Platinmetallkomplex, gegebenenfalls der Komplexbildner und/oder die Base in dem wässrigen Medium vorgelegt und anschließend das Reduktionsmittel zugegeben.

In der Regel wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen im Bereich zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 100 °C und insbesondere im Bereich von 40 bis 85 °C durchgeführt.

Metallische Träger im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise Gebilde, die zumindest auf der vom Reaktionsmedium erreichbaren (äußeren) Oberfläche im Wesentlichen gediegenes Metall (d. h. in Oxidationsstufe 0) aufweisen. Als Metalle für die metallischen Träger kommen alle Metalle und Legierungen in Frage, die unter den Herstellungsbedingungen der erfindungsgemäßen Platinmetallkatalysatoren und/oder den Anwendungsbedingungen der damit hergestellten Katalysatoren eine hinreichende Stabilität besitzen. Geeignete Metalle sind z. B. Magnesium, Aluminium, Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Silber und Zink sowie Gemische und Legierungen davon. Als weitere Legierungs- oder Nebenbestandteile können Elemente, wie z. B. die Nichtmetalle Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel und noch weitere Übergangsmetalle, enthalten sein. In der Regel sind die weiteren Legierungs- oder Nebenbestandteile, mit Ausnahme von Kohlenstoff in einem Anteil von weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew-% pro Element, bezogen auf das Gesamtgewicht des metallischen Trägers, enthalten. Kohlenstoff kann in den metallischen Trägern in Mengen von bis zu 25 Gew-% enthalten sein. Wenn die metallischen Träger weitere Legierungs- oder Nebenbestandteile aufweisen, sind diese in der Regel in Mengen von mindestens 0,01 Gew.-% und vorzugsweise etwa 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des metallischen Trägers, enthalten. Vorzugsweise besteht der metallische Träger im Wesentlichen aus Stahl oder Eisen, Kupfer, Aluminium, Silber, Nickel, Chrom, Wolfram, Titan und Gemischen und/oder Legierungen davon. Bevorzugt sind hochlegierte Edelstähle oder Metalle, die sich durch Ausbil-

dung einer Passivierungsschicht vor weiterer Korrosion schützen, beispielsweise Chromstähle, Chromnickelstähle, Chromnickeltitanstähle und Chromnickelmolybdänstähle, V4A-Stähle und hitzebeständige Stähle mit den Werkstoffnummern 1.4539, 1.4571, 1.4016, 1.4767, 1.4401, 2.4610, 1.4765, 1.4847, 1.4301 und 1.4742, sowie Legierungen wie Monel und Hastelloy.

Die metallischen Träger können direkt als Bleche, Lochbleche, Gitter, Drähte oder vorzugsweise als Drahtnetze, Gewebe oder Gestricke und insbesondere in Form von Formkörpern eingesetzt werden. Formkörper im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise räumliche Gebilde aus den vorstehend beschriebenen Trägern, die z. B. durch Rollen, Biegen, Pressen und dergleichen gebildet werden können, z. B. Füllkörper wie Raschig-Ringe, Sattelkörper, Pall®-Ringe, Drahtspiralen, Maschendrahtringe, mit oder ohne Steg, und Monolithe. Unter Monolithen sind hier Formkörper in Form geordneter Packungen zu verstehen, die in den Reaktor eingebaut werden und die aufgrund einer Vielzahl von Durchströmungskanälen eine große Oberfläche, bezogen auf ihr Volumen, aufweisen. Bevorzugte Formkörper weisen Kanäle mit hydraulischen Radien (Definition siehe VDI-Wärmeatlas, Abschnitt LE 1) im Bereich von 0,1 bis 10 mm auf. Aus Drähten und Fasern der genannten Metalle und Werkstoffe lassen sich Gewebe unterschiedlicher Webart herstellen, wie glatte Gewebe, Körpergewebe, Tressengewebe, Fünfschaft-Atlas-Gewebe und andere Spezialbindungsgewebe. Bevorzugt werden diese Gewebe zu mehrlagigen Gewebeverbänden zusammengefasst. Geeignete gewebeförmige monolithische Katalysatorträger sind in der EP-A-198 435 beschrieben. Ebenfalls geeignet sind Metallschäume und Metallschwämme, insbesondere offenzellige oder offenporige Metallschäume oder -schwämme.

Besonders geeignete Monolithe sind aus mehreren Lagen gewellter, geknickter und/oder glatter Gewebe aufgebaut, die so angeordnet sind, dass benachbarte Lagen mehr oder weniger abgeschlossene Kanäle bilden. Der hydraulische Durchmesser der Kanäle liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 mm, insbesondere von 1,5 bis 3 mm (gemäß Definition in VDI-Wärmeatlas, Abschnitt LE 1). Die Kanäle können gerade oder gebogen sein. Bevorzugt werden mehrlagige Gewebe eingesetzt, in denen sich glatte und gewellte bzw. geknickte Gewebe abwechseln. Monolithe, in denen die Gewebe teilweise oder vollständig durch Bleche, Gestricke oder Streckmetalle ersetzt sind, können ebenfalls verwendet werden. Während Füllkörper in der Regel als lose Schüttung in den Reaktor gegeben werden, werden Monolithen bevorzugt in den Reaktor eingebaut, insbesondere so, dass die Kanäle gegen die Durchströmungsrichtung des Reaktionsmediums geneigt sind. Die Gewebelagen selber werden vorzugsweise parallel zur Strömungsrichtung im Reaktor eingebaut.

Sind mehrere dieser Baueinheiten nacheinander geschaltet, so erfolgt der Einbau vorzugsweise so, dass die Durchströmungskanäle gegen die Strömungsrichtung alternierend in entgegengesetzte Richtungen geneigt sind. Die Baueinheiten werden vorzugsweise so eingebaut, dass die Gewebelagen zweier aufeinander folgender Baueinheiten einen Winkel von vorzugsweise etwa 90° zueinander einnehmen. Wie Wickelmodule aus gewellten oder geknickten und gegebenenfalls auch aus ebenen Gewebelagen sind ebenfalls geeignet.

Das Abscheiden der katalytisch aktiven Komponente, d. h. der Platinmetalle und gegebenenfalls Promotoren und/oder der Dotierungskomponenten kann vor oder nach der Formung der metallischen Träger zu Formkörpern durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Abscheidung der katalytisch aktiven Komponenten nach der Formung zu Formkörpern durchgeführt. Bei der Formgebung der Formkörper und/oder deren Anbringung im Reaktor ist darauf zu achten, dass ein möglichst großer Anteil der Trägeroberfläche des Katalysators strömungstechnisch günstig zu erreichen ist und dabei ein möglichst geringer Druckabfall im Reaktor resultiert. Dies ist insbesondere bei Verfahren mit flüssigen Reaktionsmedien wichtig.

Geeignete metallische Träger weisen bei ausreichender mechanischer Festigkeit vorzugsweise eine geometrische Oberfläche von größer als 0,5 m^2/l, insbesondere größer als 1,5 m^2/l und bevorzugt größer als 2,5 m^2/l, auf.

Vor dem Aufbringen des Platinmetalls auf den metallischen Träger wird dieser vorzugsweise gründlich gereinigt, z. B. durch Behandlung mit wässrigen Tensidlösungen und/oder Galvanosalzlösungen, wie sie in der Galvanotechnik üblich sind, und/oder durch Behandlung mit organischen Lösungsmitteln, wie Essigester, Aceton und Wasser, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Ultraschall. Vorzugsweise kann der metallische Träger vor der Abscheidung des Platinmetalls einer Oberflächenbehandlung unterworfen werden, die zu einer Vergrößerung der Oberfläche des metallischen Trägers und/oder zur Verbesserung der Haftung des Platinmetalls auf dem Träger führt, wie z. B. Anätzen der Oberfläche des Trägers mit Säuren, wie Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Gemischen davon. Das Anätzen der Oberfläche wird vorzugsweise so ausgeführt, dass 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% des Trägers aufgelöst werden.

Die aktive Komponente, d. h. das Platinmetall oder die Platinmetalle sowie die gegebenenfalls anwesenden Zusatzkomponenten machen in der Regel 5×10^{-4} bis 5 Gew.-%, insbesondere 10^{-3} bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die

gesamte Katalysatormasse (Träger + katalytisch aktive Beschichtung) aus.

Wenn der Lösung ein zusätzlicher Komplexbildner zugesetzt wird, werden in der Regel 0,1 bis 10 000 Äquivalente, vorzugsweise 1 bis 1000 Äquivalente, besonders bevorzugt 10 bis 600 Äquivalente des Komplexbildners, bezogen auf die Platinmetallkomponente, eingesetzt.

Beispielsweise wird der metallische Träger erst mit dem wässrigen Medium in Kontakt gebracht, wenn das wässrige Medium wenigstens den Platinmetallkomplex, das Reduktionsmittel, wenigstens einen Teil der Base und gegebenenfalls des zusätzlichen Komplexbildners enthält. Bevorzugt enthält das wässrige Medium bereits alle bei der stromlosen Abscheidung eingesetzten Komponenten, bevor man das wässrige Medium mit dem metallischen Träger in Kontakt bringt. Ebenso kann der Träger zunächst mit allen oben genannten Komponenten außer dem Platinmetall in Kontakt gebracht werden. Das Platinmetall wird dann bei Reaktionstemperatur oder einer z. B. bis zu 30 °C tieferen Temperatur zugesetzt. Unter "Reaktionstemperatur" im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man diejenige Temperatur, bei der die Abscheidung der Platinmetall-Partikel auf dem Träger erfolgt.

Aus dem Stand der Technik ist die Abscheidung von Edelmetallen auf metallischen Trägern als Elektroplating oder Electroless Plating bekannt. Bei diesen Verfahren wird die Ausbildung einer dünnen, porenfreien, glatten Schicht, d. h. eines porenfreien glatten Films, auf dem Träger angestrebt. Solche glatten Schichten werden beispielsweise für elektrische Kontakte für z. B. gedruckte Schaltungen und Membranen benötigt. Ein nach einer typischen Plating-Vorschrift hergestellter Palladium-Trägerkatalysator zeigt eine nur geringe Aktivität der Wasserstoffperoxidbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren unterscheiden sich grundsätzlich von nach Plating-Vorschriften hergestellten beschichteten metallischen Trägern, obwohl die eingesetzten Chemikalien für die erfindungsgemäße stromlose Abscheidung des Edelmetalls vollständig oder teilweise die gleichen sein können.

Durch eine oder mehrere der folgenden erfindungsgemäß bevorzugten Maßnahmen für die Umsetzung der oben beschriebenen Komponenten miteinander werden aktive und selektive Katalysatoren für Hydrierungen organischer Verbindungen und für die Wasserstoffperoxidsynthese gebildet:

(1) Der PlatinmetallKomplex, der Komplexbildner und das Reduktionsmittel werden in im Wesentlichen wässrigen Medium in Gegenwart des gereinigten und vorzugsweise geätzten Trägers rasch, d. h. in weniger als 120 Minuten, vorzugsweise in weniger als 30 Minuten auf die Reaktionstemperatur gebracht. Die Reaktionstemperatur kann je nach Reaktionsgemisch und Träger zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt der wässrigen Lösung liegen. Wenn die Mischung bei vergleichsweise tiefen Temperaturen von z. B. 40 bis 60 °C zur Ausbildung von glatten, katalytisch wenig aktiven Überzügen von Palladium auf dem Träger neigt, dann ist eine um mindestens 10 °C höhere Temperatur zu wählen, vorzugsweise jedoch eine um mindestens 20 °C höhere Temperatur.

(2) Eine weitere erfindungsgemäße Maßnahme besteht darin, dass das im Wesentlichen wässrige Gemisch aller Komponenten in Abwesenheit des Trägers z. B. etwa 5 bis 600 Minuten temperiert wird, bevor man den Träger mit der im Wesentlichen wässrigen Lösung der Reaktanden in Berührung bringt. Diese Temperierung benötigt um so weniger Zeit, je höher die Temperatur gewählt wird und je stärker das Reduktionsmittel ist. In dem System Palladiumchlorid, Ammonchlorid, Ammoniak und Hypophosphit sind beispielsweise 30 bis 90 Minuten bei 60 bis 90 °C vorteilhaft. Temperiert man die Lösung zunächst in Abwesenheit des Trägers, dann kann auch eine Temperatur gewählt werden, bei der sich bei Einbau des Trägers gleich nach Vermischung aller Reaktanden ein glatter Überzug bilden würde.

(3) Eine weitere Maßnahme, die zur Bildung eines erfindungsgemäßen Trägerkatalysators an Stelle eines Trägers mit einem glatten Überzug führt, besteht darin, die Platinmetallsalzkonzentration bzw. Platinmetallkomplexkonzentration im Vergleich zu den Bedingungen, unter denen sich eine glatte Schicht bildet, um den Faktor mindestens 2 zu erhöhen, d. h. beispielsweise von ca. 0,5 g/l Palladium im Fall von einer Lösung, bestehend aus Palladiumchlorid, Ammoniak, Ammonchlorid und einem Reduktionsmittel, auf ca 1 bis 20 g/l.

(4) Eine weitere Maßnahme, die zur Bildung eines erfindungsgemäßen Katalysators führt, besteht darin, die Mischung aller Komponenten kurz vor, gleichzeitig mit oder kurz nach dem Eintauchen des Trägers in die Salzlösung, mit einem anderweitig hergestellten Platinmetallsol (Impfsol) zu versetzen. Solch ein Sol kann nach bekannten Techniken erzeugt werden, im einfachsten Fall durch Vermischen einer Platinmetallsalzlösung bzw. Platinmetallkomplexlösung mit einer Lösung von Natriumhypophosphit oder einem anderen Reduktionsmittel in

Wasser. Die Menge Platinmetall, die als Impfsol aufgewandt wird, kann 1 bis 20 % der Gesamtmenge sein, vorzugsweise 5 bis 15 %.

(5) Eine weitere erfindungsgemäße Maßnahme kann darin bestehen, die Mischung aller gelösten Komponenten dadurch zu destabilisieren, dass einer oder mehrere der Komplexbildner in geringer Konzentration eingesetzt wird bzw. werden, als für eine bei der gewählten Reaktionstemperatur gegenüber dem Reduktionsmittel stabile Platinmetallkomplexlösung notwendig ist. Im Fall der Lösung von Palladiumchlorid, Ammonchlorid, Ammoniak und Hypophosphit kann beispielsweise die Menge von konzentriertem Ammoniak für eine bei 65 °C stabile Lösung von 100 bis 160 ml/l auf 75 ml/l oder weniger abgesenkt werden, um die Lösung für die erfindungsgemäße Belegung des metallischen Trägers anzupassen, d. h. zu destabilisieren.

(6) Eine weitere Maßnahme kann darin bestehen, die im Wesentlichen wässrige Lösung der Platinmetallverbindung bei einer gegebenen Temperatur durch eine Erhöhung der Konzentration des Reduktionsmittels zu destabilisieren und damit für die erfindungsgemäße Anwendung vorzubereiten. Bei Verwendung von Palladium und einer Temperatur von 60 °C wird der gewünschte Effekt beispielsweise mit Ammonchlorid und Ammoniak als Komplexbildner bei > 15 g/l Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel erreicht.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erhält man katalytisch aktive Beschichtungen, indem man die Reaktionslösung bzw. das Reaktionsgemisch vor der Abscheidung temperiert. Vorzugsweise temperiert man 5 bis 600 Minuten, insbesondere 10 bis 300 Minuten und besonders bevorzugt 15 bis 180 Minuten. Dabei wird die Reaktionslösung bzw. das Reaktionsgemisch, d. h. das wässrige Medium, welches Platinmetallkomplex, Reduktionsmittel, Base und Komplexbildner enthält, vorzugsweise in weniger als 120 Minuten, insbesondere in weniger als 60 Minuten und bevorzugt in weniger als 30 Minuten, auf eine Temperatur 30 °C, vorzugsweise 20 °C und bevorzugt 15 °C oberhalb oder unterhalb der gewünschten Reaktionstemperatur für die Abscheidung gebracht und anschließend bei dieser Temperatur gehalten. Besonders bevorzugt temperiert man die Reaktionslösung bzw. das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur, die bis zu 30 °C, vorzugsweise bis zu 20 °C, niedriger als die Abscheidungstemperatur ist, oder etwa bei der gewünschten Abscheidungstemperatur. Nach dem Temperieren wird der metallische Träger mit der Reaktionslösung bzw. dem Reaktionsgemisch in Kontakt gebracht und die Temperatur des Reaktionsgemischs gegebenen-

falls auf eine andere für die Abscheidung geeignete Temperatur gebracht.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird, gegebenenfalls zusätzlich zum Temperieren, die Reaktionslösung bzw. das Reaktionsgemisch mit einem separat hergestellten Impfsol versetzt. Die Herstellung eines solchen Impfsols kann auf vielerlei Weisen erfolgen (z. B. gemäß Kosak, a. a. O.), am einfachsten durch Vermischen einer Platinmetallsalzlösung bzw. Platinmetallkomplexlösung mit einem Reduktionsmittel in einem wässrigen Medium. Die Zugabe des Impfsols soll dann vor, während oder nach dem Inkontaktbringen des metallischen Trägers mit der Reaktionslösung bzw. dem Reaktionsgemisch erfolgen. Die Menge an Platinmetall, die zur Herstellung eines Impfsols eingesetzt wird, macht vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% der Gesamtmenge des erfindungsgemäß eingesetzten Platinmetalls aus.

Im erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, während der Abscheidung des Platinmetalls auf dem Träger für eine ausreichende Umwälzung der Reaktionslösung bzw. des Reaktionsgemischs zu sorgen, z. B. durch Pumpen oder Rühren.

Die zur Abscheidung des Platinmetalls auf den metallischen Trägern erforderliche Reaktionszeit liegt in der Regel zwischen 5 und 500 Minuten, vorzugsweise 10 und 300 Minuten und besonders bevorzugt zwischen 15 und 120 Minuten.

Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mehr als 70 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 80 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 90 Gew.-% der eingesetzten Platinmetalle auf dem metallischen Träger abgeschieden. Dabei wird das Platinmetall in der Regel so fest an den metallischen Träger gebunden, dass es beim Einsatz in katalytischen Reaktionen durch den Kontakt mit Flüssigkeiten und Gasen nicht nennenswert abgelöst wird. Eine Trübung durch Ausfällung des Platinmetalls ist nicht zu beobachten.

Zusatzkomponenten, insbesondere die als Promotoren oder Dotierungskomponenten geeigneten Elemente, können gegebenenfalls zusammen mit dem Platinmetall in das wässrige Medium gegeben werden, so dass die Abscheidung des Platinmetalls und der Einbau der Zusatzkomponenten im Wesentlichen gleichzeitig erfolgt. Die Zugabe der Zusatzkomponenten in die Reaktionslösung kann auch gegen Ende oder nach beendeter Platinmetallabscheidung erfolgen, wodurch die Zusatzkomponenten vorzugsweise an der Oberfläche der aktiven Komponente eingebaut werden. Die Zusatzkomponenten können auch in einem separaten zweiten Schritt auf die erfindungsgemäßen

Katalysatoren aufgebracht werden, z. B. durch Bedampfen, vorzugsweise wie in der EP-A-0 198 435 beschrieben, oder durch stromlose oder nichtstromlose Abscheidung aus wässrigen und nichtwässrigen Medien. Das Aufbringen von Zusatzkomponenten auf die erfindungsgemäßen Katalysatoren in einem separaten zweiten Schritt ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn man diese gezielt auf der Oberfläche der aktiven Komponente aufbringen möchte. Ferner können für den zweiten Schritt andere von den erfindungsgemäßen Bedingungen abweichende Abscheidungsbedingungen gewählt werden.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Katalysatoren können anschließend bei Temperaturen von 0 bis 500 °C, vorzugsweise 10 bis 350 °C, und Drücken zwischen Normaldruck und 200 bar Überdruck formiert werden. Die Formierung kann beispielsweise in Gegenwart von Wasser und/oder Wasserstoff, bevorzugt Wasserstoff, bei 10 bis 200 °C, vorzugsweise 30 bis 150 °C, und Normaldruck oder 1 bis 150 bar, vorzugsweise 10 bis 100 bar und besonders bevorzugt 30 bis 70 bar, durchgeführt werden. In der Regel dauert eine Formierung 0,1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 5 Stunden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Formierung der Katalysatoren in Gegenwart des wässrigen Reaktionsmediums, das nachstehend für die erfindungsgemäße Synthese von Wasserperoxid beschrieben wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren dadurch, dass man wenigstens 0,1 bis 30 g/l, vorzugsweise 0,15 bis 3 g/l und besonders bevorzugt 0,15 bis 0,5 g/l wenigstens eines Platinmetallkomplexes, gegebenenfalls 0,01 bis 5 g/l, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/l und bevorzugt 0,01 bis 0,05 g/l, wenigstens einer weiteren Elementverbindung und, bezogen auf das Platinmetall, wenigstens 20, vorzugsweise 50 und besonders bevorzugt wenigstens 100 Äquivalente eines Komplexbildners und wenigstens 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 80 und besonders bevorzugt 40 bis 60 Äquivalente eines Reduktionsmittels in einem wässrigen Medium löst.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysator, erhältlich durch eines der oben beschriebenen Verfahren.

Gegenstand der Erfindung sind auch Platinmetall-Katalysatoren, mit einem metallischen Träger und einer darauf aufgebrachten katalytisch aktiven Beschichtung, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die katalytisch aktive Beschichtung auf der Trägeroberfläche immobilisierte, diskrete Platinmetallpartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von weniger als etwa 1 µm, vorzugsweise weniger als etwa 100nm, umfasst. Vorzugsweise besitzen die Platinme-

tallpartikel einen mittleren Durchmesser von mehr als etwa 1 nm und können z.B. Durchmesser im Bereich von etwa 20 bis 100 nm besitzen. Die diskreten Partikel besitzen in etwa sphärische Gestalt. Außerdem bilden die Platinmetallpartikel im Wesentlichen eine als Monolayer ausgebildete Beschichtung auf dem Träger, während gemäß Stand der Technik einen ungleichmäßige Abscheidung, häufig in Form von mechanisch instabilen Agglomeraten erhalten wird.

Insbesondere ist Gegenstand ein Katalysator, bei dem der metallische Träger im Wesentlichen aus Stahl, Eisen, Kupfer, Aluminium, Silber, Nickel, Chrom, Wolfram, Titan und Gemischen und/oder Legierungen davon besteht. Vorzugsweise weisen solche Katalysatoren einen Platinmetallgehalt im Bereich von 0,01 bis 50 g/kg Träger auf. Die nach diesem Verfahren erhältlichen Katalysatoren weisen bei der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen vorzugsweise eine Selektivität von größer 70 %, insbesondere größer 80 % und besonders bevorzugt größer 85 % auf.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich vorzugsweise für die Hydrierung organischer und anorganischer Verbindungen und insbesondere für organische Verbindungen, wie Olefine, z. B. Ethylen, Propylen, Acetylen und Butadien, Carbonylverbindungen, z. B. Aldehyden, Ketonen, Aromaten, wie z. B. Benzol, und besonders bevorzugt zur Hydrierung von Sauerstoff.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid, wobei man einen Katalysator wie vorstehend beschrieben in im Wesentlichen wässriger Lösung mit einem Sauerstoff/Wasserstoffgemisch mit einem Mischungsverhältnis im Bereich von 4:1 bis 30:1 in Kontakt bringt.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Synthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen, sowohl gemäß dem Anthrachinonverfahren oder einem analogen Verfahren, als auch durch Direktsynthese, d. h. durch direkte Umsetzung von Sauerstoff und Wasserstoff an einem Platinmetallkatalysator in einem flüssigen oder gasförmigen Medium, vorzugsweise nach einem wie oben beschriebenen Verfahren. Geeignete Verfahren sind z. B. beschrieben in WO 98/16463. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren für die Direktsynthese von H_2O_2 ist besonders bevorzugt.

Geeignete Reaktoren für die Synthese von H_2O_2 sind beispielsweise in den EP-A-068 862, EP-A-201 614 und der EP-A-448 884 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Rohrreaktoren, in denen zylindrisch aufgebaute Katalysatoreinheiten eingepasst sind, da sich hier

eine gleichmäßige Strömung ausbilden kann, was eine besonders gute Reaktionsführung erlaubt. Auch Rohrreaktoren mit Schüttungen von Katalysatorformteilen, wie z. B. Netzringen, sind geeignet.

Die Durchführung der Reaktion erfolgt in der Regel bei geflutetem Reaktor. Als Reaktionsmedium dient vorzugsweise Wasser und/oder C_1-C_3-Alkanole, insbesondere Wasser und/oder Methanol. Wenn als Reaktionsmedium Wasser verwendet wird, kann diesem bis zu 20 Gew.-% des Alkohols, vorzugsweise Methanol, zugesetzt werden. Wird ein alkoholisches Reaktionsmedium eingesetzt, kann dieses zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten. Ganz besonders bevorzugt wird Wasser als alleiniges Reaktionsmedium verwendet. Zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxids gegen Zersetzung werden dem Reaktionsmedium Säuren, deren pKa-Wert vorzugsweise kleiner als der der Essigsäure ist, insbesondere Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure, zugesetzt. Die Säurekonzentration beträgt in der Regel wenigstens 10^{-4} Mol/Liter, vorzugsweise 10^{-3} bis 10^{-1} Mol/Liter. Weiterhin werden in der Regel noch Spuren von Bromid oder Chlorid in Konzentrationen von 1 bis 1000 ppm, vorzugsweise 5 bis 700 ppm und besonders bevorzugt 50 bis 600 ppm zugesetzt. Es können aber auch andere Stabilisatoren, wie z. B. Formaldehyd, verwendet werden.

Das Reaktionsgas, das neben Wasserstoff und Sauerstoff auch noch inerte Gase wie Stickstoff oder Edelgase enthalten kann, weist in der Regel O_2:H_2-Verhältnisse im Bereich von 2:1 bis 1000:1 auf. Vorzugsweise werden Molverhältnisse im Bereich von 5:1 bis 100:1, insbesondere 4:1 bis 60:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 20:1 bis 50:1. Der im Reaktionsgas verwendete Sauerstoff kann auch in Form von Luft dem Reaktionsgas zugemischt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Reaktionsgas im Kreis geführt. In diesem Fall liegt das Molverhältnis im Frischgasgemisch in der Nähe der Stöchiometrie, vorzugsweise im Bereich von 1,5:1 bis 0,5:1. Das Molverhältnis O_2:H_2 im Kreisgas sollte im Bereich von 5:1 bis 1000:1, vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 100:1 liegen. Die Reaktion kann bei Normaldruck als auch bei Überdrucken bis zu 200 bar durchgeführt werden. Vorzugsweise beträgt der Druck 10 bis 300 bar, insbesondere 10 bis 80 bar. Die Reaktionstempertur kann im Bereich von 0 bis 60 °C liegen, vorzugsweise wird im Bereich von 5 bis 60 °C und insbesondere von 15 bis 45 °C gearbeitet. Vorzugsweise werden die Partialdrücke der Reaktionsgase in der Reaktionsgasmischung im Reaktor als auch im Kreisgas so gewählt, daß unter Reaktionsbedingungen die Wasserstoffkonzentration sich unterhalb der unteren Explosionsgrenze

befindet.

Reaktionsgas und Reaktionsmedium können im Gleichstrom oder im Gegenstrom zueinander, vorzugsweise im Gleichstrom geführt werden, wobei die flüssige Phase die kontinuierliche und das Reaktionsgas die diskontinuierliche Phase bildet. Bei dem bevorzugten vertikalen Reaktoraufbau (stehender Reaktor) werden Reaktionsgas und Reaktionsmedium vorzugsweise im Gleichstrom von unten nach oben durch den Reaktor geführt. Hierbei kann Wasserstoff über ein oder mehrere Zwischeneinspeisungen stromabwärts vom Einspeisungspunkt des Sauerstoffs oder der Luft dem Reaktor zugeführt werden. Die Leerrohrgeschwindigkeit von Reaktionsgas und Reaktionsmedium liegt im Bereich von 50 bis 1000 m/h, vorzugsweise im Bereich von 150 bis 300 m/h.

Durch das beschriebene Verfahren lassen sich Wasserstoffperoxidlösungen mit Wasserstoffgehalten oberhalb 2 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 25 Gew.-% herstellen. Die Konzentration kann durch Einstellung der Stoffströme in der gewünschten Weise vorgewählt werden. Die Selektivität der Wasserstoffperoxidbildung liegt dabei z. B. oberhalb 65 %, vorzugsweise $\geq$ 70 %. Langzeituntersuchungen haben gezeigt, dass auch nach mehr als 40 Tagen Betriebsdauer keine oder nur eine geringfügige Abnahme der Katalysatoraktivität und Selektivität zu verzeichnen ist.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, ohne sie einzuschränken.

Beispiele

I. Herstellung von Katalysatorträgern

I.a Herstellung von Monolithen aus Edelstahl-Gewebe

Ein gewelltes und ein glattes Netz aus Edelstahl-Stahl (Werkstoffnr. 1.4539, Maschenweite 200 µm, Drahtdurchmesser 140 µm) wurde aufeinandergelegt und so zu einem zylinderförmigen Monolith mit einer Höhe von 5 cm und einem Durchmesser von ebenfalls 5 cm gerollt, dass im Zentrum ein axialer Hohlraum mit 16 mm Durchmesser entstand. Die Enden der Netze wurden durch Schweißpunkte fixiert. Der Netzebenenabstand der glatten Netze betrug wenigstens 1 mm. Der erhaltene Monolith wurde im Ultraschallbad sukzessive mit Essigester, Aceton und destilliertem Wasser behandelt und anschließend getrocknet.

I.b Vorbehandlung des Monolithen

Der wie unter I.a beschrieben hergestellte und gereinigte Monolith wurde bei 60 °C 180 Minuten mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) behandelt und anschließend mehrfach mit destilliertem Wasser abgespült.

I.c Herstellung von Drahtnetzringen aus Edelstahl-Gewebe

Zwei Netzstreifen der Abmessungen 17 x 3 mm aus Edelstahl-Stahl (Werkstoffnr. 1.4539, Maschenweite 150 µm, Drahtdurchmesser 100 µm) wurden aufeinandergelegt und zu Maschendrahtringen mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Höhe von 3 mm geformt. Jeweils 45 g (ungefähr 77 ml) der Maschendrahtringe wurden im Ultraschallbad sukzessive mit Essigester, Aceton und destilliertem Wasser behandelt und anschließend getrocknet.

I.d Vorbehandlung der Maschendrahtringe

Die wie unter I.c beschrieben hergestellten Maschendrahtringe wurden bei 60 °C 60 Minuten mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) behandelt und anschließend mehrfach mit destilliertem Wasser abgespült.

Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung der Katalysatoren VK1, VK2 und EK1 bis EK12 bei der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

II. Herstellung der nichterfindungsgemäßen Katalysatoren VK1 und VK2

VK1:
In einem 2 000 ml-Becherglas wurden 1 500 ml vollentsalztes Wasser auf 70 °C erwärmt und mit einer wässrigen Lösung von Na_2PdCl_4 (40 g; 1%ige Lösung, bezogen auf den Palladiumgehalt) versetzt. Anschließend wurde ein wie unter I.b beschrieben hergestellter Monolith in das Becherglas eingehängt. Unter Rühren wurde anschließend 20 g einer 0,83%igen wässrigen Lösung von NaH_2PO_2 zugesetzt und das Reaktionsgemisch auf 80 bis 88 °C erhitzt. Dabei wurde das Reaktionsgemisch trüb und färbte sich dunkel. Das Reaktionsgemisch wurde noch 90 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Während dieser Zeit entfärbte sich die Lösung und wurde wieder klar. Danach wurde der Monolith, der sich dunkelgrau verfärbt hatte, vom Reaktionsgemisch abgetrennt und mit Wasser abgespült, wobei sich ein feiner schwarzer Feststoff ablöste. Zum Bestimmen der abgeschiedenen Palladiummetallmenge wurde die Waschflüssigkeit mit dem Feststoff und dem Reaktionsgemisch vereinigt, die un-

löslichen Bestandteile mit Königswasser in Lösung gebracht und anschließend der Palladiumgehalt der resultierenden Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von 44 % des angebotenen Palladiums auf dem Monolithen errechnen.

VK2:
Ein gemäß I.b hergestellter Monolith wird so in ein Becherglas eingehängt, dass er von der anschließend zugegebenen Reaktionslösung ganz bedeckt wurde. Anschließend gab man eine Lösung von 9,6 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, 21,6 g Ammoniumchlorid und 134 ml (25%ig) Ammoniaklösung unter Rühren in 180 ml vollentsalztem Wasser und 19,06 g einer wässrigen Lösung von Na_2PdCl_4 (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) hinzu, erwärmte die Reaktionslösung unter Rühren in 2 Stunden schrittweise auf 65 °C und rührte 60 Minuten bei dieser Temperatur. Danach wurde der Monolith aus der Reaktionslösung entnommen und mit Wasser abgespült. Es wurde dabei kein Feststoff von dem Träger abgelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit der Waschlösung vereinigt und der Palladiumgehalt der vereinigten Lösungen bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von > 99 % des angebotenen Palladiums auf dem Monolithen errechnen.

III. Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren EK1 bis EK12

EK1:
In einem 1 000 ml-Becherglas wurde eine Lösung von 9,6 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, 21,6 g Ammoniumchlorid und 134 ml wässrige Ammoniaklösung (25%ig) in 660 ml vollentsalztem Wasser angesetzt. Anschließend wurde unter Rühren 24,12 g wässrige Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) hinzugegeben, die Lösung auf 75 °C erhitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung blieb die ganze Zeit farblos und klar. Anschließend wurde ein gemäß I.b hergestellter Monolith in die Reaktionslösung gehängt und das Reaktionsgemisch weitere 65 Minuten bei 75 °C gerührt. Die Reaktionslösung blieb die ganze Zeit farblos und klar. Danach wurde der Monolith entnommen und mit Wasser abgespült. Es wurde dabei kein Feststoff von dem Träger abgelöst. Anschließend wurden Reaktionslösung und Waschlösung vereinigt und der Palladiumgehalt der Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von 99 % des angebotenen Palladiums auf dem Monolithen errechnen.

EK2:
In einem 1 000 ml-Becherglas wurde eine Lösung von 9,6 g NaH_2PO_2 .1 H_2O, 21,6 g Ammoniumchlorid und 134 ml wässrige Ammoniaklösung (25%ig) in 560 ml vollentsalztem Wasser angesetzt. Anschließend gab man unter Rühren 41,4 mg Blei(II)nitrat, gelöst in 100 ml Wasser, und 24,12 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) hinzu, erhitzte das Gemisch auf 65 °C und rührte weitere 60 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend wurde ein gemäß I.b hergestellter Monolith in die Lösung gehängt, das Reaktionsgemisch auf 75 °C erhitzt und anschließend weitere 210 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionslösung blieb die ganze Zeit farblos und klar. Danach wurde der Monolith aus dem Reaktionsgemisch entnommen und mit Wasser gespült. Es wurde dabei kein Niederschlag von dem Träger abgelöst. Anschließend wurden Reaktionslösung und Waschlösung vereinigt und der Palladiumgehalt der vereinigten Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von mehr als 99 % des angebotenen Palladiums auf dem Monolithen errechnen.

EK3:
In einem 1 000 ml-Becherglas wurde eine Lösung von 9,6 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, 21,6 g Ammoniumchlorid und 134 ml wässrige Ammoniaklösung (25%ig) in 560 ml vollentsalztem Wasser angesetzt. Anschließend gab man unter Rühren 55 mg $(NH_4)_2IrCl_6$, gelöst in 100 ml Wasser, und 24,12 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) hinzu, erhitzte das Gemisch auf 65 °C und rührte weitere 60 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend wurde ein gemäß I.b hergestellter Monolith in die Lösung gehängt, das Reaktionsgemisch auf 75 °C erhitzt und weitere 170 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionslösung blieb die ganze Zeit über farblos und klar. Danach wurde der Monolith aus dem Reaktionsgemisch entnommen und mit Wasser gespült. Es wurde dabei kein Feststoff von dem Träger abgelöst. Anschließend wurden Reaktionslösung und Waschlösung vereinigt und der Palladiumgehalt der vereinigten Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von 96 % des angebotenen Palladiums auf dem Monolithen errechnen.

EK4:
In einem 1 000 ml-Becherglas wurde eine Lösung von 9,6 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, 10 g Ethylendiamintetraessigsäuretetranatriumsalz und 134 ml wässrige Ammoniaklösung (25%ig) in 650 ml vollentsalztem Wasser angesetzt. Anschließend gab man unter Rühren 24,12 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) hinzu, erhitzte die Reak-

tionslösung auf 75 °C und rührte weitere 60 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend wurde ein gemäß I.b hergestellter Monolith in die Rektionslösung gehängt und das Reaktionsgemisch weitere 40 Minuten bei 75 °C gerührt. Die wässrige Lösung blieb die ganze Zeit über farblos und klar. Danach wurde der Monolith aus dem Reaktionsgemisch entnommen und mit Wasser gespült. Es wurde dabei kein Feststoff von dem Träger abgelöst. Anschließend wurden Reaktionslösung und Waschlösung vereinigt und der Palladiumgehalt der vereinigten Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von 96,4 % des angebotenen Palladiums auf dem Monolithen errechnen.

EK5:

In einem 1 000 ml-Rundkolben mit Teflonblattrührer wurde eine Lösung von 9,6 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, 21,6 g Ammoniumchlorid und 134 ml wässrige Ammoniaklösung (25%ig) in 560 ml vollentsalztem Wasser angesetzt. Anschließend gab man unter Rühren 24,12 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) hinzu, erhitzte die Reaktionslösung auf 75 °C und rührte weitere 60 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend gab man 45 g der gemäß I.d hergestellten Maschendrahtringe zu der Reaktionslösung und rührte das Reaktionsgemisch weitere 180 Minuten bei 75 °C. Die Reaktionslösung blieb die ganze Zeit über farblos und klar. Danach wurden die Maschendrahtringe von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Wasser gespült. Es wurde dabei kein Feststoff von den Ringen abgelöst. Anschließend wurden Reaktionslösung und Waschlösung vereinigt und der Palladiumgehalt der vereinigten Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von mehr als 99,5 % des angebotenen Palladiums auf den Ringen errechnen.

EK6:

In einem 2 000 ml-Rundkolben mit Teflonblattrührer wurde eine Lösung von 19,2 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, 43,2 g Ammoniumchlorid und 268 ml wässrige Ammoniaklösung (25%ig) in 1 320 ml vollentsalztem Wasser angesetzt. Man gab unter Rühren 48,24 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) hinzu, erhitzte die Reaktionslösung auf 75 °C und rührte weitere 40 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend gab man 45 g der gemäß I.d hergestellten Maschendrahtringe zu der Reaktionslösung und rührte weitere 180 Minuten bei einer Temperatur im Bereich von 75 °C bis 80 °C. Die Reaktionslösung blieb die ganze Zeit über farblos und klar. Danach wurden die Maschendrahtringe von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Wasser gespült. Es wurde dabei kein Feststoff von den Ringen

abgelöst. Anschließend wurden Reaktionslösung und Waschlösung vereinigt und der Palladiumgehalt der vereinigten Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von mehr als 99 % des angebotenen Palladiums auf den Ringen errechnen.

EK7:

In einem 1 000 ml-Rundkolben mit Teflonblattrührer wurde eine 1. Lösung aus 8,64 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, 19,4 g Ammoniumchlorid, 121 ml wässrige Ammoniaklösung (25%ig) und 19,5 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) in 594 ml vollentsalztem Wasser angesetzt. In einem 100 ml-Rundkolben wurde eine 2. Lösung aus 1,224 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, gelöst in 80 ml Wasser, und 4,62 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) angesetzt. Die 2. Lösung wurde stehen gelassen, bis sie sich braun zu verfärben begann und wurde sofort nach Beginn der Braunfärbung innerhalb von 5 Minuten der 1. Lösung zugetropft. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Rühren auf 40 bis 45 °C erhitzt. Nach 20 Minuten bei dieser Temperatur wurden 45 g der gemäß I.d hergestellten Maschendrahtringe zur wieder farblos und klar gewordenen Reaktionslösung zugefügt und das Reaktionsgemisch innerhalb von 30 Minuten auf 75 °C erhitzt. Danach wurden die Maschendrahtringe von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Wasser gespült. Dabei verblieb eine geringe Menge schwarzer Niederschlag in der Reaktionslösung. Anschließend wurden Reaktionslösung mit Feststoff und Waschlösung vereinigt, der Feststoff mit Königswasser in Lösung gebracht und der Palladiumgehalt der resultierenden Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von mehr als 89 % des angebotenen Palladiums auf den Trägern errechnen.

EK8:

In einem 1 000 ml-Rundkolben mit Teflonblattrührer wurde eine Lösung von 9,6 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, 21,6 g Ammoniumchlorid und 32,4 ml wässrige Ammoniaklösung (25%ig) in 160 ml vollentsalztem Wasser angesetzt. Man gab unter Rühren 24,12 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung und 0,24 g einer wässrigen H_2PtCl_4-Lösung (jeweils 1%ig, bezogen auf den Palladium- bzw. Platingehalt) hinzu, erhitzte die Reaktionslösung auf 75 °C und rührte weitere 20 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend gab man 45 g der gemäß I.d hergestellten Maschendrahtringe zu der Reaktionslösung und rührte weitere das Reaktionsgemisch weitere 120 Minuten bei 75 °C. Die Reaktionslösung blieb die ganze Zeit über farblos und klar. Danach wurden die Maschendrahtringe von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Wasser gespült. Es wurde dabei kein Feststoff

von den Trägern abgelöst. Anschließend wurden Reaktionslösung und Waschlösung vereinigt und der Palladium- und Platingehalt bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von 87 % des angebotenen Palladiums und 58 % des angebotenen Platins auf den Trägern errechnen.

EK9:

In einem 1 000 ml-Rundkolben mit Teflonblattrührer wurde eine Lösung von 9,6 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, 21,6 g Ammoniumchlorid und 134 ml wässrige Ammoniaklösung (25%ig) in 660 ml vollentsalztem Wasser angesetzt. Man gab 24,12 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) hinzu, erhitzte die Lösung unter Rühren auf 75 °C und rührte die Lösung weitere 25 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend gab man 45 g der gemäß I.c hergestellten Maschendrahtringe zu der Reaktionslösung und rührte das Reaktionsgemisch weitere 120 Minuten bei 75 °C. Die Reaktionslösung blieb die ganze Zeit über farblos und klar. Danach wurden die Maschendrahtringe von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Wasser gespült. Es wurde dabei kein Feststoff von den Trägern abgelöst. Anschließend wurden Reaktionslösung und Waschlösung vereinigt und der Palladiumgehalt der vereinigten Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von 84,6 % des angebotenen Palladiums auf den Trägern errechnen.

EK10:

In ein zylindrisches 2 l-Gefäß mit Heizmantel und Umlaufpumpe wurden 45 g der gemäß I.d hergestellten Maschendrahtringe eingefüllt und eine Lösung von 9,6 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, 21,6 g Ammoniumchlorid und 32 ml einer wässrigen Ammoniaklösung (25%ig) in 160 ml vollentsalztem Wasser zugegeben. Man erhitzte das Reaktionsgemisch auf 56 °C. Anschließend gab man 12,06 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) und 0,12 g einer wässrigen H_2PtCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Platingehalt) hinzu und erhitzte das Reaktionsgemisch unter Umwälzen in 40 Minuten auf 68 °C. Die wässrige Lösung blieb die ganze Zeit über farblos und klar. Danach wurden die Maschendrahtringe von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Wasser gespült. Es wurde dabei kein Feststoff von den Trägern abgelöst. Anschließend wurden Reaktionslösung und Waschlösung vereinigt und der Palladiumgehalt der vereinigten Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von 90 % des angebotenen Palladiums auf den Trägern errechnen.

EK11:
In einem zylindrischen 2 l-Gefäß mit Heizmantel und Umlaufpumpe wurde eine Lösung von 99,7 g NaH_2PO_2 . 1 H_2O, 224,4 g Ammoniumchlorid und 337 ml wässrige Ammoniaklösung (25%ig) in 1 663 ml vollentsalztem Wasser angesetzt. Man gab 250,6 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) hinzu, erhitzte die Reaktionslösung unter Umwälzen in 25 Minuten auf 58 °C. Danach wurden 468 g der gemäß I.d hergestellten Maschendrahtringe zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 70 °C erhitzt und weitere 25 Minuten umgewälzt. Die wässrige Lösung blieb die ganze Zeit über farblos und klar. Danach wurden die Maschendrahtringe von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Wasser gespült. Es wurde dabei kein Feststoff von den Trägern abgelöst. Anschließend wurden Reaktionslösung und Waschlösung vereinigt und der Palladiumgehalt der vereinigten Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von 96 % des angebotenen Palladiums auf den Trägern errechnen.

EK12:
In ein zylindrisches 2 l-Gefäß mit Heizmantel und Umlaufpumpe wurden wurden 468 g der gemäß I.d hergestellten Maschendrahtringe eingefüllt und anschließend eine auf 45 °C erwärmte Lösung von 99,7 g NaH_2PO_2. 1 H_2O, 224,4 g Ammoniumchlorid, 337 ml einer wässrigen Ammoniaklösung (25%ig) und 250,6 g einer wässrigen Na_2PdCl_4-Lösung (1%ig, bezogen auf den Palladiumgehalt) in 1 663 ml vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend erhitzte man das Reaktionsgemisch unter Umwälzen innerhalb von 120 Minuten auf 80 °C. Bereits ab einer Temperatur von etwa 56 °C wurde eine heftige Gasentwicklung beobachtet, die jedoch mit fortschreitender Reaktionsdauer stetig nachließ und am Ende der Versuchsdauer praktisch beendet war. Die wässrige Lösung blieb die ganze Zeit über farblos und klar. Danach wurden die Maschendrahtringe von der Reaktionslösung abgetrennt und mit Wasser gespült. Es wurde dabei kein Feststoff von den Trägern abgelöst. Anschließend wurden Reaktionslösung und Waschlösung vereinigt und der Palladiumgehalt der vereinigten Lösung bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich eine Abscheidung von 99 % des angebotenen Palladiums auf den Trägern errechnen.

Alle erhaltenen Katalysatoren (VK1, VK2, EK1 bis EK12) wurden vor der Überprüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften bei 65 °C und 50 bar Druck 3 Stunden mit Wasserstoff behandelt.

IV. Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften

Die Eigenschaften der erhaltenen Katalysatoren wurden bei der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff (Beispiele B1 bis B14) und im Falle von EK11 auch bei der Hydrierung von Acetophenon (Beispiel B15) überprüft.

Dazu wurden die nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren VK1 und VK2 (Vergleichsbeispiel VB1 und VB2 in Tabelle 1) und die erfindungsgemäßen Katalysatoren EK1 bis EK4 (erfindungsgemäße Beispiele B1 bis B5 in Tabelle 1) in einem 300 ml-Autoklav mit Rührer, Thermostatisierung und Druckhaltung von 50 bar als Reaktionsgefäß eingesetzt. In diesem Autoklaven wurde jeweils ein Katalysatormonolith um die Rührerachse zentriert eingebaut, so dass er durch den Rührer gleichmäßig mit Flüssigkeit und Gas versorgt wurde. Im Autoklavenboden befanden sich Zuleitungen für Sauerstoff, Wasserstoff und das Reaktionsmedium. Im Autoklavendeckel befand sich eine Ableitung, aus der das Produkt/Gasgemisch kontinuierlich entnommen wurde. Nach Abzug der Volumina für alle Einbauten stand ein effektives Reaktionsvolumen von 200 ml zur Verfügung. Als Reaktionsmedium diente Wasser mit einem Gehalt von 544 ppm Bromwasserstoff und 1 200 ppm Phosphorsäure. Der Autoklav wurde mit dem Reaktionsmedium geflutet und verschlossen. Anschließend wurde der Autoklav temperiert und das Reaktionsmedium, Sauerstoff und Wasserstoff mit konstanten Durchflussmengen kontinuierlich durch das Reaktionsgefäß geleitet. Der Wasserstoffgehalt im Austragsgas wurde mit einem Wärmeleitdetektor bestimmt. Der H_2O_2-Gehalt im flüssigen Austrag wurde durch Titration ermittelt. Die Selektivität an Wasserstoffperoxid wurde auf den im Reaktor verbrauchten Wasserstoff bezogen.

Für die erfindungsgemäßen Beispiele B6 bis B12 wurde der oben beschriebene Autoklav verwendet, jedoch wurde dieser für die Aufnahme der Katalysatoren EK5 bis EK10 (Maschendrahtringe) mit einem Metallkorb versehen, der am Deckel des Autoklaven befestigt wurde. Der Korb besaß im Zentrum eine zylindrische Aussparung für die Welle des Rührers, so dass der jeweilige Katalysator gleichmäßig mit Flüssigkeit und Gas versorgt wurde. Als Reaktionsmedium diente Wasser, mit einem Bromwasserstoffgehalt von 121 ppm und einem Phosphorsäuregehalt von 5 000 ppm. Das Reaktionsgefäß wurde mit dem Reaktionsmedium geflutet und verschlossen. Anschließend leitete man einen konstanten Strom von Reaktionsmedium, Wasserstoff und Sauer-

stoff durch den Reaktor. Am Autoklavendeckel wurde das Produkt/Gasgemisch kontinuierlich entnommen.

Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Reaktionstemperatur T, die Gesamtreaktionsdauer t_1 und die Zeit t_2, nach der der Wasserstoffumsatz und der Wasserstoffperoxidaustrag konstant war, sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Zu Beispiel B13 und B14:
Ein Doppelmantelmetallrohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 2,2 cm und einer Länge von 2,00 m wurde mit dem Katalysator (B13: EK11; B14: EK12) beschickt. Der mit dem Katalysator beschickte Rohrreaktor wurde an eine Umlaufpumpe für den Gaskreislauf und an einen Kühl-/Heizkreislauf angeschlossen. Anschließend wurde die Apparatur mit einer Lösung von 121 ppm Bromwasserstoff und 5 000 ppm Phosphorsäure in Wasser als Reaktionsmedium gefüllt und verschlossen. Das Reaktionsmedium wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 500 ml/h durch die Apparatur geleitet. Die gesamte Anlage wurde durch Zufuhr von Stickstoff unter Verwendung eines Druckhalteventils auf einen Druck von 50 bar eingestellt. Mit Hilfe der Gaskreispumpe wurde der Gasumlauf (B13: 2 500 Nl/h; B14: 15 600 Nl/h) eingestellt. Anschließend wurde der Stickstoff im Gaskreislauf durch eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff ersetzt, wobei das Verhältnis der beiden Gase auf einen Wasserstoffgehalt von 3 % eingestellt wurde. Aus dem Gaskreislauf wurde konstant ein Strom von 44 Nl Kreisgas/h abgezweigt und in einen Wärmeleitdetektor zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts im Abgas geführt. Die Zufuhr von Wasserstoff und Sauerstoff wurde über Mass Flow Meter geregelt. Während der Reaktion wurden die Mengen an Frischgas und Abgas laufend registriert. Das aus dem Reaktor austretende Reaktionsmedium wurde in einem Abscheider vom Kreisgas abgetrennt und aus der Anlage herausgefördert. Der Wasserstoffperoxidgehalt in dem abgetrennten Reaktionsmedium wurde laufend durch Titration mit $KMnO_4$ überwacht.

Tabelle 1:

Bsp.	Katalysator Monolith = (M) Ringe = (R)	HBr [ppm]	H_3PO_4 [ppm]	Durchflussgeschwindigkeit Reaktionsmedium [ml/h]	Durchflussgeschwindigkeit Gasstrom [Nl/h]	Verhältnis $O_2:H_2$	T [°C]	t_1[a]; t_2[b] [h]	Umsatz H_2 [%]	Gehalt H_2O_2 [%]	Selektivität [%]
VB1	VK1(M)	544	1200	270	324	9:1	21	21; 12	23,5	3,0	70
VB2	VK1(M)	544	1200	270	324	9:1	40	?; ?	24,6	3,2	70
VB3	VK2(M)	544	1200	270	324	9:1	19	15; 10	6,0	0,4	36
B1	EK1(M)	544	1200	268	324	9:1	39	11; 8	21,0	3,2	85
B2	EK1(M)	544	1200	35	335	9,6:0,4	41	?; 36	20,0	8,7	82
B3	EK2(M)	544	1200	264	324	9:1	38	11; 8	28,0	3,4	68
B4	EK3(M)	544	1200	62	324	9:1	21	28; 21	24,0	8,5	51
B5	EK4(M)	544	1200	262	324	9:1	35	17; 13	18,0	2,7	80
B6	EK5(R)	121	5000	41	324	9,6:0,4	44	50; 40	14,0	5,7	84
B7	EK6(R)	121	5000	42	324	9,6:0,4	40	25; 20	14,0	5,9	90
B8	EK7(R)	121	5000	77	324	9,6:0,4	40	19; 11	17,0	3,4	77
B9	EK8(R)	121	5000	51	469	9,6:0,4	40	17; 12	10,5	6,2	100
B10	EK8(R)	121	5000	78	469	9,6:0,4	33	14; 10	9,1	3,3	100
B11	EK9(R)	121	5000	78	469	9,6:0,4	39	17; 14	16,9	2,3	52
B12	EK10(R)	121	5000	78	222	10:1	40	19; 24	31,6	8,1	57

B13	EK11(R)	121	5000	500	2500	9,7:0,3	39	22; 17	96	3,6	65
B14	EK12(R)	121	5000	500	15600	9,7:0,3	40	11; 8	96	6,6	67

a) Gesamtreaktionsdauer b) Zeit, nach der H_2-Umsatz konstant war

Beispiel B15:

Für das erfindungsgemäße Beispiel B15 wurde der in den Beispielen B6 bis B12 verwendete, oben beschriebene 300 ml-Autoklav eingesetzt, der für die Aufnahme von 9,2 g des Katalysators EK11 (Maschendrahtringe) mit einem Metallkorb, der am Deckel des Autoklaven befestigt wurde, versehen war. Der Korb besaß im Zentrum eine zylindrische Aussparung für die Welle des Rührers, so dass der Katalysator gleichmäßig mit Flüssigkeit und Gas versorgt wurde. Der Autoklav wurde mit 200 ml Cyclohexan und 8 g Acetophenon beschickt, verschlossen und durch zweimaliges Aufpressen von 100 bar Stickstoff von Luft befreit. Anschließend wurde der Autoklav auf 120 °C temperiert und 250 bar Wasserstoff aufgepresst. Unter Nachpressen des verbrauchten Wasserstoffs wurde noch 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Insgesamt wurden 1,59 Liter Wasserstoff verbraucht. Die gaschromatographische Analyse des erhaltenen Produkts ergab einen vollständigen Umsatz des Acetophenons unter Bildung von 1-Phenylethanol (81 %) und Ethylbenzol (19%).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch stromloses Abscheiden wenigstens eines Platinmetalls auf einem metallischen Träger, wobei man ein wässriges Medium, welches wenigstens einen Platinmetallkomplex, wenigstens ein Reduktionsmittel und wenigstens einen Komplexbildner umfasst und einen pH-Wert von mehr als 4 aufweist, mit dem metallischen Träger zur Abscheidung des Platinmetalls in Kontakt bringt, wobei die Abscheidung des Platinmetalls aus im wesentlichen homogener wässriger Lösung in Form diskreter, immobilisierter Partikel erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 2, wobei in der Lösung etwa 1 bis 1 000 Äquivalente Komplexbildner, bezogen auf das Platinmetall, enthalten sind.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man das Reduktionsmittel in einem 10- bis 100-fachen molaren Überschuss, bezogen auf das Platinmetall, einsetzt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man das Abscheiden bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 40 bis 85 °C durchführt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man den pH-Wert mit wenigstes einer Base, ausgewählt unter Ammoniak, primären, sekundären und tertiären Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden und Alkali- und Erdalkalimetallcarbonaten, einstellt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Komplex des Platinmetalls eine Komplexbildungskonstante von $\geq$ 1 000 aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Platinmetall 80 bis 100 Gew.-% Palladium und 0 bis 20 Gew.-% Platin oder Iridium umfasst.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man wenigstens 0,1 bis 30 g/l wenigstens eines Platinmetallkomplexes, gegebenenfalls 0,001 bis 5 g/l wenigstens einer weiteren Elementverbindung, und, bezogen auf das Platinmetall, wenigstens 20 Äquivalente eines Komplexbildners und wenig-

stens 10 bis 100 Äquivalente eines Reduktionsmittels in einem wässrigen Medium löst.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend wenigstens eine der folgenden Maßnahmen:

(1) Erwärmen des wässrigen Mediums innerhalb von weniger als etwa 120 Minuten und in Gegenwart des metallischen Trägers auf Reaktionstemperatur;

(2) Temperierung des wässrigen Mediums in Abwesenheit des metallischen Trägers;

(3) Überhöhung der Platinmetallionenkonzentration im wässrigen Medium;

(4) Zugabe eines Platinmetall-Impfsols zum wässrigen Medium;

(5) Destabilisierung des Platinmetallkomplexes durch Verringerung der Komplexbildnerkonzentration im wässrigen Medium; oder

(6) Destabilisierung des Platinmetallkomplexes durch Erhöhung der Reduktionsmittelkonzentration.

10. Katalysator, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Platinmetall-Katalysator, mit einem metallischen Träger und einer darauf aufgebrachten katalytisch aktiven Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Beschichtung auf der Trägeroberfläche immobilisierte, diskrete Platinmetallpartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von weniger als etwa 1 µm umfasst.

12. Katalysator nach Anspruch 11, wobei die Platinmetallpartikel einen mittleren Durchmesser im Bereich von etwa 20 bis 100 nm besitzen.

13. Katalysator nach Anspruch 11 oder 12, wobei die Platinmetallpartikel eine im Wesentlichen als Monolayer ausgebildete Beschichtung bilden.

14. Katalysator nach einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei der metallische Träger im Wesentlichen aus Stahl, Eisen, Kupfer, Aluminium, Silber, Nickel, Chrom, Wolfram, Titan und Gemischen und/oder Legierungen davon besteht.

15. Katalysator nach einem der Ansprüche 10 bis 14, wobei der Platinmetallgehalt im Bereich von etwa 0,01 bis 50 g/kg Träger liegt.

16. Katalysator nach einem der Ansprüche 10 bis 15, wobei die Selektivität bei der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen > 70 % beträgt.

17. Verwendung eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 10 bis 16 zur Synthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen sowie zur Hydrierung von organischen Verbindungen.

18. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid durch Direktsynthese, wobei man einen Katalysator gemäß einem der Ansprüche 10 bis 16 mit einem Sauerstoff-Wasserstoffgemisch mit einem Mischungsverhältnis im Bereich von etwa 5:1 bis 100:1 in Kontakt bringt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei man das Inkontaktbringen bei einer Temperatur von etwa 10 bis 60 °C und einem Druck im Bereich von etwa 10 bis 300 bar durchführt.

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, wobei man der wässrigen Lösung etwa 200 bis 7 500 ppm wenigstens einer Säure zusetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/EP 00/03086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J37/03 B01J23/40 C23C18/44 B01J37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 878 235 A (AKZO NOBEL NV ;EKA CHEMICALS AB (SE)) 18 November 1998 (1998-11-18) claims 1,2 column 3, line 6 - line 14	1,7,10
Y	EP 0 548 974 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 30 June 1993 (1993-06-30) claim 1	1,7,10
A	US 5 405 656 A (IRIE MASAHIRO ET AL) 11 April 1995 (1995-04-11)	
A	US 4 424 241 A (ABYS JOSEPH A) 3 January 1984 (1984-01-03)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 August 2000	30/08/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Thion, M

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int ional Application No
PCT/EP 00/03086

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0878235 A	18-11-1998	BR 9801535 A	02-03-1999
		CA 2235981 A	05-11-1998
		CN 1198365 A	11-11-1998
		JP 10309477 A	24-11-1998
		NO 982015 A	06-11-1998
		PL 326147 A	09-11-1998
EP 0548974 A	30-06-1993	US 5250490 A	05-10-1993
		JP 2747962 B	06-05-1998
		JP 5269380 A	19-10-1993
		US 5347027 A	13-09-1994
		US RE36330 E	05-10-1999
US 5405656 A	11-04-1995	JP 4215855 A	06-08-1992
US 4424241 A	03-01-1984	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03086

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J37/03 B01J23/40 C23C18/44 B01J37/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 878 235 A (AKZO NOBEL NV ;EKA CHEMICALS AB (SE)) 18. November 1998 (1998-11-18) Ansprüche 1,2 Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 14	1,7,10
Y	EP 0 548 974 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 30. Juni 1993 (1993-06-30) Anspruch 1	1,7,10
A	US 5 405 656 A (IRIE MASAHIRO ET AL) 11. April 1995 (1995-04-11)	
A	US 4 424 241 A (ABYS JOSEPH A) 3. Januar 1984 (1984-01-03)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. August 2000	30/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Thion, M

1

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03086

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0878235	A	18-11-1998	BR	9801535 A	02-03-1999
			CA	2235981 A	05-11-1998
			CN	1198365 A	11-11-1998
			JP	10309477 A	24-11-1998
			NO	982015 A	06-11-1998
			PL	326147 A	09-11-1998
EP 0548974	A	30-06-1993	US	5250490 A	05-10-1993
			JP	2747962 B	06-05-1998
			JP	5269380 A	19-10-1993
			US	5347027 A	13-09-1994
			US	RE36330 E	05-10-1999
US 5405656	A	11-04-1995	JP	4215855 A	06-08-1992
US 4424241	A	03-01-1984	KEINE		